

Methanol umkristallisieren (58 mg). Diese Verbindung ist mit keinem der bisher bekannten Calebassen-Alkaloide identisch und wird C-Alkaloid V benannt. Ihr UV.-Spektrum ist dasjenige eines Indolins. Die R_c -Werte des C-Alkaloid-V-chlorids betragen in Lösungsmittel «C» 0,61, in Lösungsmittel «D» 0,85. Auf der Tüpfelplatte wird die Verbindung durch konz. Salpetersäure weinrot gefärbt.

Pikratanalyse: Gef. C 60,02 H 5,29 N 12,48%

Fraktion VII: Wir haben diese Fraktion (420 mg) in gleicher Weise wie Fraktion VI an Alox. gereinigt. Hierauf konnte ein Teil des Rückstands direkt aus Wasser-Aceton kristallisiert werden (60 mg). Die Substanz erwies sich auf Grund der R_c -Werte, des UV.-Spektrums, der Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat (rotviolett) und anderer Eigenschaften als identisch mit C-Alkaloid-D-dichlorid.

Weiterhin konnte in geringer Menge ein mit Cer(IV)-sulfat- H_2SO_4 sich blau färbendes Alkaloid abgetrennt und kristallisiert werden, das mit C-Alkaloid E identifiziert wurde. Ausbeute 12 mg Pikrat. Ferner liessen sich Spuren von C-Alkaloid A nachweisen.

Ausbeuten an isolierten Alkaloiden

C-Fluorocurarin-chlorid	8 mg	C-Alkaloid-BL-diperchlorat	14 mg
C-Fluorocurin	Spuren	C-Alkaloid-G-dichlorid	18 mg
C-Dihydrotoxiferin-dichlorid	50 mg	C-Alkaloid-V-pikrat	50 mg
C-Curarin-dichlorid	790 mg	C-Alkaloid-D-dichlorid	80 mg
C-Alkaloid I	Spuren	C-Alkaloid A	Spuren
C-Calebassin-dipikrat	230 mg	C-Alkaloid-E-dipikrat	12 mg
C-Calebassin-dijodid	20 mg		

ZUSAMMENFASSUNG

Die Alkaloide aus einer Calebasse, die über 63 Jahre alt war, wurden untersucht. Dabei liessen sich mindestens 12 schon bekannte Calebassen-Alkaloide isolieren oder nachweisen, ausserdem ein neues Alkaloid mit Indolin-Spektrum und violetter Cer(IV)-sulfat-Reaktion, das als C-Alkaloid V bezeichnet wird.

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität

233. Untersuchungen über Sedimentation und Diffusion im System Tetrabromäthan/Triolein Ein Beitrag zur Kenntnis der inneren Beweglichkeit der Flüssigkeiten

von F. Grün und D. Walz

(19. IX. 61)

1. Einleitung

Wir messen in dieser Arbeit den Sedimentationskoeffizienten s und den Diffusionskoeffizienten D von Tetrabromäthan in Triolein und errechnen daraus nach

$$b_{sed} = \frac{s N_0}{M_S (1 - \bar{v}_S \rho_L)} \quad (1)$$

und nach

$$b_{diff} = D N_0 / R T^2 \quad (2)$$

¹⁾ T. SVEDBERG, Kolloid-Z., Ergänzungsband zu 36, 53 (1925). Die dort gegebene Formulierung ist mit (1) gleichwertig. Siehe auch Abschnitt 2.

²⁾ A. EINSTEIN, Ann. Physik [4] 17, 549 (1905); vgl. auch W. NERNST, Z. physikal. Chem. 2, 613 (1888).

Größen b , die wir – zunächst wenigstens – als Beweglichkeiten der diffundierenden bzw. sedimentierenden Molekeln im Lösungsmittel Triolein bezeichnen. Anschließend sollen die so ermittelten Werte von b untereinander und mit dem Werte der hydrodynamischen Beweglichkeit b_{Hydr} verglichen werden. Wir berechnen dabei b_{Hydr} , indem wir die Gestalt der Molekeln von S durch Rotationsellipsoide approximieren, nach

$$b_{Hydr} = \frac{0,086 \kappa(\sigma)}{\eta(M_S/N_0 \varrho_S)^{1/3}} \quad (3)$$

Es ist

M_S das Molekulargewicht der diffundierenden bzw. sedimentierenden Substanz (der Index S bedeutet «Substanz S», der Index M «Lösungsmittel M» und der Index L «Lösung L von S in M»),

\bar{v}_S das partielle spezifische Volumen von S in M,

ϱ_L die Dichte der Lösung L,

R die Gaskonstante,

N_0 die LOSCHMIDT'sche Zahl,

T die absolute Temperatur,

η die Viskosität von M,

ϱ_S die Dichte von S.

$\kappa(\sigma)$ ist ein Gestaltfaktor, σ das Achsenverhältnis des Rotationsellipsoids. Es ist stets $\kappa \leq 1$ und im vorliegenden Falle überdies $\kappa \approx 1$.

Untersuchungen solcher Art liegen bereits vor für Systeme, bei denen die Relationen

$$M_M \ll M_S \quad (4)$$

oder

$$M_M \approx M_S \quad (5)$$

gelten. In der vorliegenden Arbeit wählen wir nun die Substanzen absichtlich so, dass weder (4) noch (5), sondern

$$M_M > M_S \quad (6)$$

gilt.

Diese Systeme sind aus folgendem Grunde interessant: Solange für ein System (4) gilt, ist zu erwarten, dass die Bewegung der Molekeln von S in M durch die Gesetze der Hydrodynamik beschrieben werden kann⁴⁾, d. h. dass die Beziehungen

$$b_{Diff} = b_{Hydr} \quad (7)$$

sowie

$$b_{Sed} = b_{Hydr} \quad (8)$$

erfüllt sind. Aus ihnen folgt natürlich

$$b_{Sed} = b_{Diff}, \quad (9)$$

³⁾ Formel (3) wird erhalten aus $b_{Hydr} = \kappa(\sigma)/6\pi\eta\sqrt[3]{pq^2}$, wobei p und q die Halbachsen des Ellipsoids sind (Mittelung über sämtliche Orientierungen des Ellipsoids, keine Gleitung; vgl. F. PERRIN, J. Physique Radium [7] 7, 1 (1936); siehe auch ^{6c)}). Wir setzen der Einfachheit halber wie in ^{6c)} $pq^2 = (3/4\pi)V_{Ell}$ und weiter $V_{Ell} = V_{Mol}/N_0$, wobei noch $V_{Mol} = M_S/\varrho_S$ ist. V_{Ell} ist das Volumen des Ellipsoids, V_{Mol} das Molvolumen, 0,086 der Zahlenwert von $\sqrt[3]{4\pi/3}/6\pi$.

⁴⁾ A. EINSTEIN, Z. Elektrochem. 14, 235 (1908).

⁵⁾ T. SVEDBERG, Z. physikal. Chem. 127, 51 (1927), Formel S. 53.

was seinerseits mit dem Gelten der SVEDBERG-Beziehung

$$M_s = \frac{s}{D} \frac{R T}{1 - v_s \rho_L} \quad (10)$$

gleichbedeutend ist. Diese Beziehungen werden durch die Erfahrung bestätigt; es zeigt sich im übrigen, dass sie auch bei Systemen gemäss (5) einigermassen erfüllt sind.

Im Gegensatz dazu ist für ein System gemäss (6), wie z. B. das hier untersuchte System Tetrabromäthan/Triolein, auf Grund früherer Arbeiten zu erwarten⁶⁾, dass zum mindesten (7) nicht mehr gilt. Es soll nun untersucht werden, ob, abgesehen von (7), auch (8) nicht mehr erfüllt ist, und vor allem, ob (9) und damit die SVEDBERG-Beziehung (10) ausserhalb des Bereiches der Anwendbarkeit der hydrodynamischen Formeln gilt oder nicht. Weiter wollen wir, indem wir über die Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Beziehungen (7) bis (10) hinausgehen, die Werte von s und D als solche diskutieren und zu deuten versuchen.

Wir haben noch einige Untersuchungen mit ähnlicher Fragestellung zu erwähnen:

1. Für spezielle Systeme, bei denen das Medium M eine Lösung einer hochmolekularen Substanz war, haben verschiedene Autoren⁷⁾ festgestellt, dass teils Beziehung (7), teils Beziehung (8) nicht gilt. Jedoch wurde nie für ein- und dasselbe System sowohl s als auch D gemessen, dementsprechend wurde auch nicht geprüft, ob (9) und (10) gelten.

2. Wie bereits erwähnt, haben wir selbst für einige Systeme gemäss (6) D (aber nicht s) gemessen^{6c)}.

3. Eine mit der unseren nahe verwandte Fragestellung behandelte kürzlich VAN HOLDE⁸⁾ (Messungen von D sind allerdings vorderhand nur angekündigt). Das untersuchte System ist $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Da die Molekeln von S und M in ihrer Grösse vergleichbar sind, gilt für dieses System allenfalls (5), jedoch nicht (6).

4. In diesem Zusammenhang können auch Untersuchungen über die Beziehungen zwischen elektrophoretischer Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient (siehe z. B. ⁹⁾), auch bei Elektronen¹⁰⁾, erwähnt werden. Schliesslich sei noch auf Arbeiten über Orientierung und Desorientierung von Molekeln (siehe z. B. ¹¹⁾) verwiesen.

Wir geben nun in Abschnitt 2 theoretische Grundlagen; insbesondere die Definitionen von s und D , in 3 die Sedimentationsversuche und ihre Auswertung, in 4 die Diffusionsversuche und ihre Auswertung und schliesslich in Abschnitt 5 die Ergebnisse der Untersuchung samt einer abschliessenden Diskussion.

2. Theoretisches

2.1. *Definitionen.* Sedimentationskoeffizient s und Diffusionskoeffizient D einer Substanz S in einem Medium M sind durch

$$\mathbf{j} = s \mathbf{g} c - D \text{ grad } c \quad (11)$$

definiert. Diese Beziehung verknüpft die Dichte des Stromes \mathbf{j} der Substanz S einerseits mit ihrer Konzentration c und der durch das Gravitations- oder Zentrifugalfeld

⁶⁾ a) R. JEANNERET & F. GRÜN, *Helv.* **41**, 1304 (1958); b) *ibidem*, *Helv.* **41**, 2156 (1958); c) F. GRÜN & R. JEANNERET, *Helv.* **42**, 1798 (1959); in ^{6c)} finden sich weitere Literaturangaben.

⁷⁾ a) H. K. SCHACHMANN & W. F. HARRINGTON, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3965 (1952); b) S. D. MORTON & J. D. FERRY, *J. physic. Chemistry* **63**, 1335 (1959); c) J. D. FERRY, *Rev. mod. Physics* **31**, 130 (1959); d) Y. NISHIJIMA & G. OSTER, *J. Polymer Sci.* **19**, 337 (1956).

⁸⁾ K. E. VAN HOLDE, *J. physic. Chemistry* **63**, 1547 (1959).

⁹⁾ B. ILSCHNER, *Z. Elektrochem.* **62**, 989 (1958).

¹⁰⁾ Transistor Teachers Summer School, *Physic. Rev.* **88**, 1368 (1952).

erzeugten Beschleunigung \mathbf{g} , andererseits mit dem Gradienten grad c ihrer Konzentration. Alle Vektoren sollen die gleiche Richtung haben; s und D sind also Skalare, wir wollen hier annehmen, sie seien Konstanten. Da \mathbf{j} , \mathbf{g} , grad c und c experimentell messbare Grössen sind, kann man auf Grund von (11) die Koeffizienten s und D bestimmen.

2.2. *Der Ansatz der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse.* Wie andere Vorgänge lässt sich auch die hier betrachtete Erscheinung des Stofftransportes mit Hilfe des Formalismus der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschreiben. Wenn man die allgemeinen Ansätze auf den Fall eines Systems aus zwei Komponenten spezialisiert, so erhält man für den Strom von S:

$$\mathbf{j} = L (1 - \bar{v}_S \varrho_L) \mathbf{g} - L \frac{RT}{c M_S} \left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma}{\partial c} \right) \text{grad } c^{13)}; \quad (12)$$

dabei ist L ein «phänomenologischer Koeffizient» und γ der (auf die Volumkonzentration bezogene) Aktivitätskoeffizient von S in M. (Bei diesem «linearen Ansatz» ist es – wie in analogen Fällen – schwer anzugeben, für welchen Wertebereich von \mathbf{g} und grad c (12) gilt; wir postulieren, dass es bei unseren Versuchen der Fall ist.) Setzen wir noch voraus, dass die Konzentration c von S klein ist, so kann der γ -enthaltende Term vernachlässigt werden, und man erhält, indem man umordnet und erweitert:

$$\mathbf{j} = \frac{L}{c M_S} M_S (1 - \bar{v}_S \varrho_L) \mathbf{g} c - \frac{L}{c M_S} R T \text{grad } c. \quad (13)$$

Die zunächst als Definition angeschriebene Beziehung (11) ist damit aus allgemeineren Ansätzen hergeleitet und dadurch als zweckmässig erkannt. Gleichzeitig liefert (13) insofern eine gewisse Deutung der Koeffizienten s und D , als beide Grössen durch die Beziehungen

$$s = B M_S (1 - \bar{v}_S \varrho_L) \quad (14)$$

und

$$D = B R T \quad (15)$$

auf eine einzige Grösse:

$$B = L/c M_S \quad (16)$$

zurückgeführt werden können; aus (14) und (15) folgt dann weiter die in Abschnitt 1 angegebene SVEDBERG-Beziehung (10). Sie erscheint hier als eine unmittelbare Folge der Gleichung (12), und ihr Gültigkeitsbereich ist gleich dem der vereinfachten Gleichung (13). Damit findet die entsprechende Frage aus dem vorhergehenden Abschnitt bereits eine gewisse Antwort.

2.3. *Die Koeffizienten L und B .* Die durch (16) eingeführte Grösse B ist wie L in ihrem Zahlenwert unbekannt (und im allgemeinen nicht einmal eine Konstante); immerhin entnimmt man aus (14) und (15), dass B die Dimension einer Beweglichkeit hat. Das Gleiche gilt von der Grösse b , worunter wir das N_0 -fache von B verstehen wollen. Berechnen wir nun nach (14) bzw. (15) B und anschliessend b und geben wir

¹¹⁾ C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, New York 1955.

¹²⁾ O. LAMM, Ark. Mat. Astron. Fysik 27B, Nr. 2, 1 (1929).

¹³⁾ Siehe z. B. J. W. WILLIAMS, K. E. VAN HOLDE, R. L. BALDWIN & H. FUJITA, Chem. Reviews 58, 715 (1958), insbesondere Teil II, Gleichungen (32) bis (35).

b den Index Sed bzw. Diff, je nachdem ob es aus (14) oder (15) errechnet wurde, so erhalten wir die Beziehungen (1) und (2), welche damit hergeleitet sind. Gleichzeitig ergibt sich, dass im Rahmen der Anwendbarkeit der Thermodynamik irreversibler Prozesse b_{Diff} und b_{Sed} gleich gross sein müssen, dass also Beziehung (9) erfüllt ist. Damit ist eine weitere, oben gestellte Frage beantwortet.

Noch nicht behandelt ist damit das Problem der molekularen Deutung von b ; wir werden in Abschnitt 5 darauf zurückkommen. Hier soll jedoch schon betont werden, dass das bis jetzt Gesagte unabhängig von jeder speziellen Deutung der b -Werte gilt. Auf diesen Sachverhalt ist man erst in neuerer Zeit aufmerksam gemacht worden, insbesondere durch R. HAASE¹⁴). Bei der ursprünglichen Aufstellung der Beziehungen (1), (2) und (10) wurden hydrodynamische Modelle verwendet, die zwar oft, aber doch nicht in allen Fällen, berechtigt sind.

3. Sedimentationsversuche und ihre Auswertung

3.1. *Versuche.* – 3.11. *Allgemeines.* Um zu wissen, welche Anforderungen wir an die Experimente stellen müssen, schätzen wir zunächst den für das System Tetrabromäthan/Triolein zu erwartenden Wert von s ab. Mit $M_S = 346$, $\rho_S = 2,964 \text{ g cm}^{-3}$ ¹⁵), $\eta = 0,79 \text{ Poise}$ ¹⁶), $\sigma = 1$ (d. h. Kugel) ergibt sich aus der Formel (3) $b_{Hydr} = 1,91 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$. Hieraus und aus den Beziehungen (8) und (1) folgt mit $1 - \bar{v}_S \rho_L = 0,7$ (siehe Abschnitt 3.5) $s = 8 \cdot 10^{-16} \text{ s}$. Nachdem wir bei Diffusionsversuchen^{6c}) gefunden hatten, dass (7) durch $b_{Diff} > b_{Hydr}$ zu ersetzen ist, müssen wir aber erwarten, dass in Wirklichkeit auch an Stelle von (8) die Beziehung $b_{Sed} > b_{Hydr}$ gilt und infolgedessen s (vermutlich um eine Grössenordnung) grösser als $8 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ ist. Auch so wird der Wert von s wesentlich kleiner sein als diejenigen, die man sonst misst¹⁷). Die von uns verwendete Ultrazentrifuge liefert bei 56100 Umdrehungen pro Min. (Upm), d. h. bei einer Winkelgeschwindigkeit ω von $5,87 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, in der Messzelle eine mittlere Beschleunigung von $2,24 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-2}$. Hieraus und aus dem angegebenen Wert von s errechnet sich eine Sedimentationsgeschwindigkeit von $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$. Dies bedeutet, dass wir lange Sedimentationszeiten brauchen und dass die Effekte klein und nur schwer messbar sein werden, auch wenn wir die verfügbaren Parameter sowie das zu untersuchende System möglichst günstig wählen. Die Versuche erfordern deshalb – dies gilt insbesondere für ihre Auswertung – Modifikationen der üblichen Technik und müssen daher relativ ausführlich beschrieben werden.

3.12. *Apparatur.* Wir verwenden die Ultrazentrifuge, Modell E, der Firma SPINCO mit dem analytischen Rotor D und einer Zweisektorenzelle; damit lässt sich die oben angegebene Beschleunigung erreichen¹⁸). Um den Sedimentationsvorgang zu erfassen, benützen wir die von PHILPOT¹⁹) und SVENSSON²⁰) angegebene Refraktionsmethode (mit schräggeltem Draht als Schlierenanalysator²¹)). Ein Blockdiagramm der Ultrazentrifuge ist in Fig. 1, der Rotor ist schematisch in Fig. 2 dargestellt.

¹⁴) R. HAASE & H. SCHÖNERT, Z. Elektrochem. 64, 1155 (1960).

¹⁵) Siehe in C. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 38th Ed., Cleveland, Ohio 1956.

¹⁶) Siehe ^{6c}), S. 1809.

¹⁷) Bei Proteinen in H_2O liegt s zwischen 2 und $100 \cdot 10^{-13} \text{ s}$; für $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ist $s = 0,97 \cdot 10^{-13} \text{ s}$, siehe ⁸).

¹⁸) Die Ultrazentrifuge, Modell E, gestattet an sich die noch etwas höhere Umdrehungszahl von 59780 Upm; zur Schonung des Rotors gingen wir nicht so hoch. Gerade für Versuche wie die unseren wäre es angenehm, eine Zentrifuge mit besonders hoher Beschleunigung zu besitzen. Siehe z. B. die Beschreibung einer Ultrazentrifuge mit 120000 Upm, entsprechend 600000-facher Erdbeschleunigung (T. SVEDBERG, Naturwiss. 22, 225 (1934)).

¹⁹) J. ST. L. PHILPOT, Nature 141, 283 (1938).

²⁰) H. SVENSSON, Kolloid-Z. 87, 181 (1939).

²¹) Bei der SPINCO-Ultrazentrifuge als Stab ausgebildet, im folgenden «Schlierenstab».

3.13. *Substanzen.* In früheren Publikationen⁶⁾ wurde besprochen, inwiefern Triolein, bzw. das leichter zugängliche Mandelöl²²⁾, ein geeignetes Medium M für Untersuchungen über die innere Beweglichkeit von Flüssigkeiten ist. Auch für Sedimentationsversuche ist Triolein geeignet; es gestattet wegen seiner schwachen Farbe die Verwendung optischer Methoden zur Konzentrationsbestimmung und erfüllt damit die zusätzliche Anforderung, die wir hier an M stellen müssen. Als sedimentierende Substanz S wählen wir Tetrabromäthan; die Molekeln dieser Substanz sind klein, wegen ihres grossen Bromgehaltes aber doch «schwer», \bar{v}_S bekommt deshalb – was erwünscht ist – einen verhältnismässig kleinen Wert. Weiterhin ist Tetrabromäthan in Triolein gut löslich und liefert – wiederum wegen des Bromgehaltes – ein relativ grosses Refraktionsinkrement $\partial n/\partial c$. Die Stabilität der Lösung erscheint allerdings etwas problematisch, vor allem könnte Lichtreaktionen auslösen²³⁾. Wir arbeiten deshalb nach Möglichkeit unter Lichtausschluss.

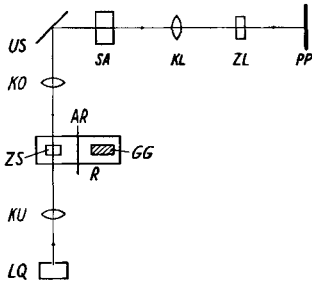


Fig. 1. Blockdiagramm der Ultrazentrifuge

AR	Achse des Rotors
BI	Inneres Bezugsloch
BA	Äusseres Bezugsloch
GG	Gegengewicht
KO	Obere Kollimatorlinse
KU	Untere Kollimatorlinse
KL	Kameralinse
LQ	Spaltförmige Lichtquelle
PP	Photoplatte
R	Rotor
SA	Schlierenanalysator
US	Umlenkspiegel
ZS	Zweisektorenzelle
ZL	Zylinderlinse

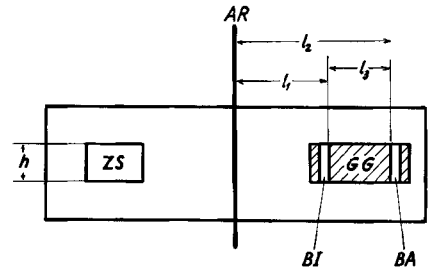


Fig. 2. Der Rotor (im Schnitt, schematisch)

d	Brennweite der oberen Kollimatorlinse
f_R	Vergrößerungsfaktor des optischen Systems in Richtung senkrecht zur Rotorachse; $f_R = 2,17$
l_{ZL}	Vergrößerungsfaktor der Zylinderlinse
h	Tiefe der Zelle ZS; $h = 1,2$ cm
l_1	Distanz Achse des Rotors AR – äusserer Rand von BI; $l_1 = 5,700$ cm
l_2	Distanz Achse des Rotors AR – innerer Rand von BA; $l_2 = 7,300$ cm
l_3	$= l_2 - l_1 = 1,60$ cm
φ	Winkel zwischen Stab des Schlierenanalysators und Richtung des Spaltes der Lichtquelle

3.14. *Durchführung der Sedimentationsversuche.* Nach einer Reihe von Vorversuchen, die vor allem der Bestimmung der geeigneten Konzentrationen von S in M galten, und nach zwei Kontrollversuchen (siehe unten) führten wir drei eigentliche Versuche (Signaturen Me 659, Me 683, Me 738) aus. Diese Versuche unterscheiden sich in den Konzentrationen der verwendeten Lösungen und (damit zusammenhängend) zum Teil in der Grösse von φ ; die übrigen Bedingungen wurden soweit als möglich konstant gehalten. Wir schildern hier den Ablauf des Versuchs Me 659; Angaben in eckigen Klammern gelten nur für diesen Versuch, die anderen für alle drei Sedimentationsversuche.

Man bringt in einen 25 ml Masskolben 0,3 bis 1 g Tetrabromäthan [0,8516 g] und füllt mit Mandelöl bis zur Marke auf. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und im übrigen bald nach ihrer Herstellung in den einen Sektor der Zweisektorenzelle eingefüllt. Der andere Sektor wird derart mit reinem Mandelöl beschickt, dass beide Sektoren möglichst gleich viel Flüssigkeit ent-

²²⁾ Siehe ^{6c)}, Fussnote 2.

²³⁾ Siehe z. B. M. S. KHARASCH, E. V. JENSEN & W. H. URRY, J. Amer. chem. Soc. 69, 1100 (1947).

halten²⁴⁾. (Wir sprechen im folgenden von Meßsektor und Vergleichssektor, bzw. von Messlösung und Vergleichslösung.) Nach den üblichen Vorbereitungen wird der Rotor innert ca. 10 Min. auf die Tourenzahl von 56100 Upm gebracht und während drei bis vier Std. bei dieser Geschwindigkeit belassen; im Rotor wird dabei eine Temperatur um 20° [$21,55^\circ$] auf $\pm 0,1^\circ$ genau aufrechterhalten. (RTIC-System der SPINCO Ultrazentrifuge.) Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit werden in Abständen von 32 Min. Aufnahmen gemacht, wobei die Zelle nur während jeweils 10 s dem Licht ausgesetzt wird. Der Winkel φ beträgt 40° bis 60° [50°]. Man erhält so 6 Aufnahmen, die wir Sedimentationsdiagramme nennen; eines ist in Fig. 3 dargestellt.

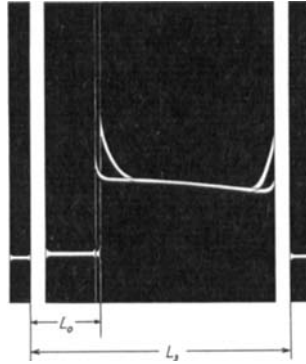


Fig. 3. Sedimentationsdiagramm, Negativ, etwas schematisiert (Legende siehe Text)

Um das Diagramm zu verstehen, müssen wir uns klarmachen, dass es in doppeltem Sinne eine Überlagerung zweier Bilder ist: Erstens überlagern sich in ihm Abbildungen der Zelle ZS und des Gegengewichts GG; zweitens wird einerseits die geometrische Struktur dieser Objekte in üblicher Weise abgebildet und andererseits die optische Struktur, d. h. die Inhomogenität dieser Objekte, mit Hilfe einer Schlierenanordnung wiedergegeben. Denken wir uns in Fig. 3 ein Koordinatensystem gelegt, so geben die Abszissen die geometrische Struktur (sie entsprechen in der Zelle und im Gegengewicht Abständen von der Rotationsachse AR), die Ordinaten die optische Struktur (sie sind – für eine bestimmte Abszisse – der Grösse des Gradienten des Brechungsindex an der betreffenden Stelle der Zelle proportional).

Dies ergibt folgende Interpretation der Schlierendiagramme: Jedes Diagramm besteht aus einem mittleren, von hellen Linien durchsetzten dunkeln Rechteck, welches der Zweisektorenzelle ZS entspricht. Es wird links und rechts von zwei dunkeln, senkrechten (von einem horizontalen hellen Strich durchzogenen) Bändern flankiert, welche dem inneren und äusseren Bezugsloch BI und BA des Gegengewichts GG entsprechen. Der Meniskus in der Zelle ZS, d. h. die Grenze zwischen Lösung (resp. Lösungsmittel) und Luftraum, erscheint auf dem Diagramm als vertikale helle Linie und trennt das dunkle Rechteck in zwei Teile. Da die beiden Sektoren der Zelle nicht genau gleich gefüllt sind, ist die Meniskuslinie verdoppelt. Der Schlierenstab erscheint dort, wo er durch den Vergleichssektor (mit Ausnahme der Randpartien) oder durch den mittleren Teil des Meßsektors hindurch abgebildet wird, als helle horizontale Gerade. Verschoben ist das Bild des Stabes in der Nähe des Meniskus und des Bodens des Meßsektors, d. h. dort, wo die Lösung infolge der Sedimentation inhomogen ist, und überdies – allerdings nur wenig – in der Nähe des Meniskus des Vergleichssektors. Wir interessieren uns im folgenden nur für das Gebiet in der Nähe des Meniskus. Dort finden wir zwei helle, von Interferenzstreifen begleitete Bänder; das eine entspricht der Messlösung, das andere der Vergleichslösung. Diese Bänder – wir nennen sie Schlierenbänder – münden einerseits in die respektiven Meniskuslinien, andererseits vereinigen sie sich in dem oben erwähnten mittleren Teil zu einem einzigen Band. Der Abstand der beiden Bänder – die «Auslenkung» – gibt die durch die Sedimentation in der Messlösung erzeugte Inhomogenität wieder.

²⁴⁾ Vor allem wegen der hohen Viskosität des Mandelöls erfordert dies eine gewisse Geschicklichkeit.

Kontrollversuche: 1. Reinheit des verwendeten Mandelöls: Ein Versuch mit reinem Mandelöl (Signatur Me 630), der gleich durchgeführt wurde wie die eigentlichen Sedimentationsversuche, liess keine sedimentierenden Verunreinigungen erkennen. 2. Möglichkeit eines Verdampfens von Tetrabromäthan während des Zentrifugierens: Wir führten den Versuch Me 691 genau gleich wie die anderen Sedimentationsversuche durch, liessen aber den Rotor langsam laufen, so dass keine Sedimentation eintreten konnte. Die Lösung blieb während des ganzen Versuchs homogen; eine an sich mögliche Verdampfung, die Sedimentation vortäuschen würde, scheint also nicht aufzutreten und ist deshalb auch in den eigentlichen Versuchen zu vernachlässigen.

3.15. *Ausmessen der Sedimentationsdiagramme.* Die Aufnahmen werden in einem Vergrößerungsapparat, dessen Verzerrungsfreiheit kontrolliert worden war, in 10facher Vergrößerung auf Millimeterpapier projiziert. Man zeichnet für jedes der sechs Diagramme eines Versuches zunächst die Meniskuslinie des Meßsektors sowie die beiden Begrenzungslinien des Schlierenbandes und konstruiert dann die «Mittellinie», d. h. den Ort aller Punkte, die von den beiden Begrenzungslinien des Bandes gleichen Abstand haben. Anschliessend verschiebt man das Zeichenblatt so, dass die gezeichnete Meniskuslinie des Meßsektors mit dem Bild des Meniskus des Vergleichssektors zusammenfällt, und zeichnet nun für diesen die drei Schlierenbandlinien. Man eliminiert so die Komplikation, die sich aus dem Auftreten zweier Meniskuslinien in der Aufnahme ergibt. Für eines der sechs Diagramme zeichnet man auch die Begrenzungen der beiden Bezugslöcher ein. Schliesslich werden parallel zur Meniskuslinie vertikale äquidistante Geraden Γ_ν ($\nu = 1, 2, \dots, 10$) in Abständen von 0,5 cm gezeichnet.

Das eigentliche Ausmessen besteht darin, dass wir die oben eingeführte Auslenkung an den durch die Geraden Γ_ν definierten Stellen ermitteln. Wir messen dazu in der Zeichnung auf jeder der Geraden die Distanzen gleichliegender Punkte der verschiedenen den beiden Schlierenbändern zugeordneten Linien und mitteln die drei erhaltenen Werte. Der zehnte Teil des Mittelwertes ist die Auslenkung Z ; zu jeder Geraden Γ_ν gehört ein solcher Wert. In der Zelle entsprechen den Geraden Γ_ν Zylinderflächen, deren Achsen mit der Rotorachse AR zusammenfallen. Wir kennzeichnen diese Flächen durch die Radien der zugehörigen Zylinder r (bzw. durch die diskreten Werte r_ν) oder durch ihre Abstände a_ν vom Meniskus, dem wir den Radius r_0 zuordnen. Es gilt also

$$a_\nu = r_\nu - r_0. \quad (17)$$

Tabelle 1. Auslenkungen Z_t (A_ν) in mm

Versuch	ν A_ν in mm t in Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
Me 659	34	3,62	2,06	1,05	0,45	0,12	0,03	0	0	0	0
	66	4,05	3,05	2,07	1,23	0,65	0,28	0,10	0,03	0	0
	98	4,06	3,36	2,49	1,68	1,03	0,58	0,26	0,10	0,04	0
	130	4,12	3,41	2,77	2,16	1,59	1,04	0,60	0,30	0,12	0,03
	162	4,16	3,50	2,88	2,34	1,80	1,25	0,75	0,32	0,14	0,04
Me 683	32	3,08	1,57	0,67	0,22	0,08	0	0	0	0	0
	64	3,70	2,45	1,38	0,68	0,22	0,05	0	0	0	0
	96	3,74	2,75	1,86	1,17	0,65	0,37	0,12	0,01	0	0
	128	3,94	3,10	2,26	1,51	0,92	0,45	0,16	0,02	0	0
	160	4,03	3,14	2,33	1,63	1,11	0,70	0,39	0,18	0,09	0
Me 738	32	2,10	3,15	0,62	0,25	0,08	0	0	0	0	0
	64	2,36	1,46	0,88	0,41	0,16	0,05	0	0	0	0
	96	2,62	2,00	1,42	0,92	0,48	0,23	0,08	0	0	0
	128	2,82	2,17	1,61	1,02	0,58	0,31	0,16	0,05	0	0
	160	2,96	2,34	1,91	1,36	0,89	0,47	0,23	0,10	0,03	0

Die Grössen a_p und r_p sind Abstände im Rotor; die entsprechenden Abstände auf der Photoplatte bezeichnen wir mit A_p und R_p . Das Ergebnis der Ausmessung eines Diagramms ist ein Satz von Grössen $Z_i(A_p)$. Durch den Index i geben wir an, zu welchem der sechs Diagramme eines Versuches der Z -Wert gehört; t ist die seit Erreichen der Endgeschwindigkeit verstrichene Zeit. In Tabelle 1 sind die aus den drei Versuchen erhaltenen Zahlen angegeben.

3.2. *Formeln zur Auswertung.* Die Sedimentationsdiagramme zeigen nicht den vertrauten Habitus: Es löst sich keine «Zacke» vom Meniskus. Zur Auswertung müssen wir deshalb ein Verfahren benützen, das von den sonst üblichen abweicht; es geht auf GUTFREUND und OGSTON²⁵⁾ und auf BALDWIN²⁶⁾ zurück und wurde auch von VAN HOLDE in der bereits zitierten Arbeit⁸⁾ verwendet. Diese Methode setzt nicht die Beobachtung von Bewegungen – z. B. einer «Zacke» – voraus; wir erhalten vielmehr den Wert von s aus Substanzströmen und -mengen, deren Grössen man aus Sedimentationsdiagrammen allgemeinerer Art (wie z. B. den unseren) ermitteln kann.

Wir leiten hier kurz die Formeln ab, die wir in Abschnitt 3.3 verwenden werden; gegenüber denjenigen der oben genannten Autoren sind sie noch etwas vereinfacht und deshalb zumindest für unsere Versuche vorzuziehen. Wir wählen ein System von Zylinderkoordinaten, dessen Achse mit der Achse des Rotors AR zusammenfällt; die Koordinate senkrecht dazu bezeichnen wir mit r (die anderen Koordinaten brauchen wir nicht). Die Konzentration der Lösung von S in M im Meßsektor sei c , sie hängt von der Zeit t und (aus Symmetriegründen) nur noch von r ab. $c(r, t)$ genügt der Zentrifugengleichung

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(s \omega^2 r^2 c - D r \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (r_0 < r < r_a, t > 0) \quad (18)$$

mit den Randbedingungen

$$s \omega^2 r c - D \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (r = r_0, t > 0) \quad (19)$$

und

$$s \omega^2 r c - D \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (r = r_a, t > 0) \quad (20)$$

und der Anfangsbedingung

$$c = c_0 \quad (r_0 \leq r \leq r_a, t = 0)^{27)} \quad (21)$$

Die noch nicht eingeführte Grösse r_a ist die r -Koordinate des Bodens der Zelle²⁸⁾. Die Gleichungen (18) bis (21) definieren ein Diffusionsproblem \mathfrak{P} allgemeiner Art.

Wir erhalten die von uns verwendete Methode, indem wir von einer Funktion $c^*(r, t)$ ausgehen, die durch

$$c^* = \begin{cases} 0 & (r_0 < r < r_f, t > 0) \\ c_0 \exp(-2 \omega^2 s t) & (r_f < r < r_a, t > 0) \end{cases} \quad (22)$$

definiert ist, wobei

$$r_f = r_0 \exp(\omega^2 s t). \quad (23)$$

Die Funktion c^* ist eine brauchbare Näherungslösung des Problems \mathfrak{P} , falls Diffusionserscheinungen gegenüber dem Sedimentationsvorgang zu vernachlässigen sind. Gerade dies trifft bei unseren Versuchen aber nicht zu, denn die durch (22) und (23) gegebene rechteckige Konzen-

²⁵⁾ H. GUTFREUND & A. G. OGSTON, *Biochem. J.* **44**, 163 (1949).

²⁶⁾ R. L. BALDWIN, *Biochem. J.* **55**, 644 (1953).

²⁷⁾ Dies gilt nur näherungsweise; zur Zeit $t = 0$ – d. h. im Moment des Erreichens der Endgeschwindigkeit – hat bereits eine geringe Sedimentation stattgefunden. Entsprechendes gilt grundsätzlich auch bei den in Abschnitt 4 beschriebenen Diffusionsversuchen: Der Beginn des Diffusionsvorgangs ist durch den «Moment» des Unterschichtens nicht völlig definiert. Im übrigen ist der Nullpunkt der Zeitskala bei den Versuchen nicht identisch mit dem Nullpunkt der Zeitskala bei der Auswertung der Versuche; die Verschiebung ist aber bei unserer Art der Auswertung belanglos.

²⁸⁾ Siehe z. B. ¹³⁾, insbesondere Teil III, Gleichungen (1), (2) und (4). Die Zentrifugengleichung ergibt sich aus unserer Gleichung (11), wenn man die Divergenz des Stromes bildet, \mathbf{g} durch $\omega^2 \mathbf{r}$ ersetzt und die Symmetrie der Anordnung berücksichtigt.

trationsverteilung $c^*(r, t)$ ergäbe ein Sedimentationsdiagramm mit einer scharfen Zacke (mit Koordinate r_f), wie sie bei uns eben fehlt. Unser Versuch hat jedoch insofern eine Beziehung zur Konzentrationsverteilung $c^*(r, t)$, als die Sedimentationsdiagramme, wie in Fig. 3 zu sehen, in einem gewissen Bereich ein «Plateau» aufweisen – entsprechend einer von r unabhängigen Konzentrationsverteilung und einem Verschwinden des Diffusionsstromes von S–, ähnlich wie dies bei $c^*(r, t)$ im Gebiet $r_f < r < r_a$ der Fall ist. Berechnet man nun die Substanzströme für das Problem \mathfrak{P} für verschiedene Gebiete der Zelle, wobei man im Plateaugebiet die Formeln (22) und (23) benützt, so erhält man schliesslich

$$s = - \frac{1}{2 \omega^2 t} \ln [1 - X(t)], \quad (24)$$

wobei

$$X(t) = \frac{1}{c_0 r_0^2} \int_{r_0}^{r^*} (r^2 - r_0^2) \frac{\partial c}{\partial r} dr \quad (25)$$

und r^* die Koordinate des Beginns des Plateaugebietes ist²⁹⁾.

Aus (25) folgt, da alle Faktoren unter dem Integral positiv sind,

$$\frac{2}{c_0 r_0} \int_{r_0}^{r^*} (r - r_0) \frac{\partial c}{\partial r} dr \leq X(t) \leq \frac{r_0 + r^*}{c_0 r_0^2} \int_{r_0}^{r^*} (r - r_0) \frac{\partial c}{\partial r} dr. \quad (26)$$

Mit der neuen Grösse

$$Y(t) = \frac{2 r_0 + (r^* - r_0)/2}{c_0 r_0^2} \int_{r_0}^{r^*} (r - r_0) \frac{\partial c}{\partial r} dr \quad (27)$$

gilt dann weiter

$$\left| \frac{X - Y}{X} \right| \leq \varepsilon = \frac{r^* - r_0}{4 r_0}. \quad (28)$$

Bei unseren Versuchen ist ε stets kleiner als 0,01; wir können deshalb $X(t)$ durch $Y(t)$ ersetzen, ohne einen grossen Fehler zu machen, und werden daher unsere Versuche mit (24) und (27) auswerten.

3.3. *Anwendung der Formeln.* Zunächst formen wir (27) um. Erstens führen wir an Stelle von $\partial c / \partial r$ durch

$$Z = f_{ZL} h d \operatorname{ctg} \varphi \frac{\partial n}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (29)$$

Z ein. Die neu auftretenden Grössen f_{ZL} , h , d und $\partial n / \partial c$ – wobei $\partial n / \partial c$ als konstant betrachtet wird (siehe Abschnitt 4.4) – werden wieder eliminiert, indem wir zweitens c_0 gemäss

$$c_0 = \frac{1}{(\partial n / \partial c) f_{ZL} h d \operatorname{ctg} \varphi} \int_{r_0}^{r_a} Z dr \quad (30)$$

ersetzen. Formel (30) ist dabei nicht auf den Sedimentationsversuch, sondern auf den «zugehörigen» Diffusionsversuch anzuwenden (beide Versuche haben gleiches c_0 !), was wir bei denjenigen Faktoren, die nicht bei beiden Versuchen gleich sind, durch den Index D ausdrücken. Drittens ersetzen wir r in (27), das sich auf den Rotor bezieht, gemäss

$$R = f_R r \quad (31)$$

durch R , welches sich auf das Bild des Rotors auf der Photoplatte bezieht.

²⁹⁾ Von hier an weichen wir von den früheren Darstellungen (²⁵⁾ und ²⁶⁾) ab; mit der Näherung (27) erhalten wir Formeln, die für die Auswertung besonders bequem sind.

Wir erhalten so aus Formel (27)

$$Y(t) = \frac{[2 R_0 + (R^* - R_0)/2] \int_{R_0}^{R^*} (R - R_0) Z dR}{R_0^2 (\text{ctg } \varphi / \text{ctg } \varphi_D) \int_{R_0}^{R_0} Z_D dR} \quad (32)$$

Schliesslich ersetzen wir noch die Integrale durch Summen; nach der Trapezformel wird aus Formel (32)

$$Y(t) = \frac{[2 R_0 + (R_e - R_0)/2] \Delta R \sum_{\mu} (R_{\mu} - R_0) Z_t(R_{\mu})}{R_0^2 (\text{ctg } \varphi / \text{ctg } \varphi_D) \Delta R \sum_{\nu} Z_D(R_{\nu})} \quad (33)$$

wobei ΔR die Intervalllänge auf der R -Achse, R_{μ} die Abszisse des Mittelpunktes des μ -ten Intervalles und $Z_t(R_{\mu})$ der Wert von Z an dieser Stelle ist. R^* haben wir dabei durch R_e approximiert; R_e ist dasjenige R_{μ} , für welches $Z_t(R_{\mu})$ den kleinsten Wert annimmt.

Wir tragen nun die Z -Werte der Tabelle 1 gegen A_y auf, verbinden die Punkte durch Kurven und lesen aus diesen Kurven nach Wahl der Intervalllänge ΔR die für (33) benötigten Werte von $Z_t(R_{\mu})$ ab. R_0 ergibt sich nach

$$R_0 = L_0 + L_1 = L_0 + l_1 f_R; \quad f_R = L_3/l_3 \quad (34)$$

L_0 und L_3 können auf der Photoplatte gemessen werden.

Wir setzen nun diese Zahlen in (33) ein und tragen $-\log[1 - Y(t)]$ gegen t auf (siehe Fig. 4). Durch die erhaltenen Punkte legen wir eine Gerade; aus deren Steigung k und Formel (24) ergibt sich schliesslich s nach

$$s = 2,303 k/2 \omega^2 \quad (35)$$

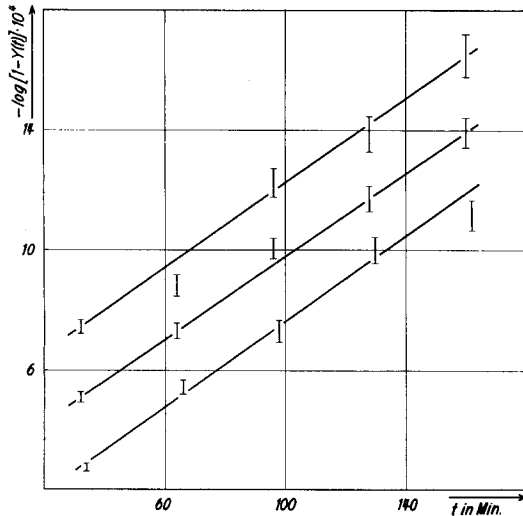


Fig. 4. Geraden $-\log[1 - Y(t)]$

- untere Gerade: Me 659
- mittlere Gerade: Me 683 (um 2 Ordinateneinheiten nach oben verschoben)
- obere Gerade: Me 738 (um 4 Ordinateneinheiten nach oben verschoben)

3.4. Resultate. Die Ergebnisse der drei Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt; im übrigen enthält die Tabelle die Daten, welche die Versuche kennzeichnen, sowie Hilfsgrössen.

Die Intervalle der Werte von s überlappen weitgehend; wir dürfen die Werte als Stichproben einer Grösse betrachten. Ein eigentlich zu erwartender Einfluss von Temperatur und Konzentration, die bei den drei Versuchen nicht gleich waren, ist nicht sichtbar. Die Grösse der Intervalle wird erhalten, indem wir die Unsicherheit der verschiedenen Parameter, die Ablesefehler beim Ausmessen der Diagramme usw. abschätzen, hieraus Grenzen für $Y(t)$ und $-\log [1 - Y(t)]$ berechnen

Tabelle 2. *Sedimentationskoeffizient s*

Versuch	φ in Grad	φ_D in Grad	c_0 in 10^{-2} g cm^{-3}	Temp. in $^{\circ}\text{C}$	R_0 in cm	t in 10^3 s	$Y(t)$ $\cdot 10^3$	$-\log$ $[1 - Y(t)]$ $\cdot 10^4$	k in 10^{-7}s^{-1}	s in 10^{-15}s
Me 659	50	70	3,406	21,55	13,273	2,04	0,633	2,75	$1,19 \pm 0,14$	$(3,95 \pm 0,50)$ ₃₀₎
						3,96	1,252	5,44		
						5,88	1,682	7,31		
						7,80	2,300	10,00		
						9,72	2,568	11,17		
Me 683	60	60	3,697	20,80	13,323	1,92	0,714	3,10	$1,15 \pm 0,13$	$3,82 \pm 0,47$
						3,84	1,223	5,32		
						5,76	1,853	8,06		
						7,68	2,235	9,72		
						9,60	2,745	11,94		
Me 738	40	40	1,189	20,30	13,305	1,92	0,792	3,44	$1,18 \pm 0,16$	$3,92 \pm 0,56$
						3,84	1,108	4,82		
						5,76	1,897	8,25		
						7,68	2,272	9,88		
						9,60	2,875	12,50		

und schliesslich aus der graphischen Auftragung dieser Grössen Maximal- bzw. Minimalwerte der Steigungen k und damit von s ablesen; der Einfachheit halber berücksichtigen wir dabei die mögliche teilweise Kompensation der Fehler nicht. Der Mittelwert von s beträgt $3,9 \cdot 10^{-15} \text{s}$; er dürfte – entsprechend der Genauigkeit der Einzelwerte – auf ca. $\pm 15\%$ zuverlässig sein; wir haben (siehe unten) keinen Grund, systematische Fehler anzunehmen. Die Genauigkeit ist um Grössenordnungen geringer als die, welche wir sonst von Sedimentationskoeffizienten zu verlangen pflegen³¹⁾. Dies rührt vor allem daher, dass der Wert von s ebenfalls um mehr als eine Grössenordnung von den sonst gemessenen Werten¹⁷⁾ abweicht, so dass wir ausserhalb des eigentlichen Anwendungsbereichs der Ultrazentrifuge sind. Dennoch ist es sinnvoll, die Ultrazentrifuge zu benutzen; denn wir werden einen Beitrag zur Problemstellung dieser Arbeit geben können, auch wenn wir über s -Werte von nur recht geringer Genauigkeit verfügen. Aus diesem Grunde kann aber auch vorderhand auf gewisse Verbesserungen, insbesondere des optischen Teils³²⁾ der Apparatur, und auf einige zum Teil schwer zu erfüllende Vorsichtsmassnahmen verzichtet werden. – Bezüglich systematischer Fehler ist zu bemerken: Solange wir die Richtigkeit des gefundenen Wertes von s nicht durch Messung mit einer anderen Methode direkt nachprüfen können, müssen wir uns darauf beschränken, die einzelnen Voraussetzungen nachzuprüfen, auf Grund deren wir die in Tabelle 2 angegebenen Zahlen als s -Werte bezeichnen. Bei der Theorie, im speziellen bei den Schlussformeln (24) und (27), bestehen wohl keine Bedenken. Beim Experiment wollen wir uns auf die Besprechung der Gradientenkurve, bzw. die Gewinnung und Interpretation der Werte

³⁰⁾ Der Wert ist eingeklammert, weil bezüglich der Winkel φ und φ_D im Versuchsprotokoll eine Unsicherheit besteht. Der einzige der Vorversuche (Me 576), der ausgewertet werden konnte, ergab $s = 4,0 \cdot 10^{-15} \text{s}$; er bestätigt die Werte der Tabelle 2. Der Versuch (Me 576) ist in der Tabelle 2 nicht aufgeführt, weil er nicht mit der Zweisektorenzelle ausgeführt wurde.

³¹⁾ Werte von s werden meist mit drei, manchmal sogar mit vier Stellen angegeben.

³²⁾ Siehe z. B. bei E. WIEDEMANN, *Helv.* 30, 639 (1947).

$Z_t(A_p)$, A_p und R_0 , die in Formel (33) eingehen, beschränken. (Konvektionsfreiheit und anderes sehen wir – wohl zu Recht – als garantiert an.) Günstig ist hier zunächst, dass die kleinen Grössen Z und A_p direkt und nicht als Differenzen von grösseren Verschiebungen oder Distanzen gemessen werden. Gewisse Fehler brauchen deshalb gar nicht diskutiert zu werden, und auch Mängel in der Justierung, die bei uns möglicherweise vorhanden waren, wirken sich nur schwach aus. Bei den Werten A_p dürfen wir darüber hinaus annehmen, dass sie nach Division durch den unproblematischen Faktor f_R die Abstände vom Meniskus korrekt wiedergeben; R_0 ist wohl ebenfalls in Ordnung. Dass wir die Z -Werte als Mass für $\partial c/\partial r$ benützen, beruht auf der Voraussetzung, dass Gleichung (29) gilt; wir verweisen hier auf die Literatur³³⁾. Die Formel ist nur näherungsweise richtig, und es ist nicht unproblematisch, sie (wie wir es tun) auch in der Nähe des Meniskus anzuwenden. Wohl zu Recht wird vorausgesetzt, dass die Faktoren f_{ZL} , h , d und $\partial n/\partial c$ konstant sind; auf die Frage der Konstanz von $\partial n/\partial c$ werden wir in 4.4 zurückkommen.

3.5. *Partielles spezifisches Volumen.* Wir stellen vier Lösungen im Konzentrationsbereich 1–4% her, indem wir jeweils m_S g Tetrabromäthan und m_M g Mandelöl in das gleiche Gefäss einwiegen, und ermitteln anschliessend die Dichte ρ_L dieser Lösungen sowie diejenige von reinem Mandelöl mit Hilfe eines Pyknometers, dessen Volumen zuvor mit Wasser (Dichte siehe ¹⁵⁾) bestimmt worden ist. Es ist darauf zu achten, dass bei allen Bestimmungen die Temperatur gleich ist ($21,0^\circ \pm 0,1^\circ$ ³⁴⁾), Kontrolle mit Thermometer im Pyknometer), dass beim Einfüllen keine Luftblasen entstehen, und dass sich nach dem Aufsetzen des eingeschlifenen Stopfens der Druck ausgeglichen hat, bevor man die Lösungskuppe auf der am Pyknometer angesetzten Kapillare planstreicht²⁴⁾. Die fünf Werte von ρ_L lassen sich als Funktion von $m_S/m_M = x$ ³⁵⁾ durch

$$\rho_L(x) = \alpha x + \beta \quad 0 \leq x \leq 0,042, \quad (36)$$

wobei $\alpha = 0,6504 \text{ g cm}^{-3}$ und $\beta = 0,9157 \text{ g cm}^{-3}$, mit befriedigender Genauigkeit wiedergeben. Das partielle spezifische Volumen \bar{v}_S ist definiert als

$$\bar{v}_S = \frac{\partial V_L}{\partial m_S} = \frac{\partial}{\partial m_S} \left(\frac{m_M + m_S}{\rho_L} \right) \quad (V_L: \text{Volumen der Lösung}); \quad (37)$$

oder mit x :

$$\bar{v}_S = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1+x}{\rho_L} \right), \quad (38)$$

woraus durch Einsetzen von (36)

$$\bar{v}_S = (\beta - \alpha)/(\alpha x + \beta)^2 \quad (39)$$

wird.

Da wir den Wert von \bar{v}_S als solchen nicht brauchen, berechnen wir sogleich $1 - \bar{v}_S \rho_L$; mit (39) wird

$$1 - \bar{v}_S \rho_L = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{1+x}{1 + (\alpha/\beta)x} \right). \quad (40)$$

Falls man einen Fehler von allenfalls 1% in Kauf nimmt, kann man für $x \leq 0,042$ den letzten Faktor gleich 1 setzen und $1 - \bar{v}_S \rho_L$ durch $\alpha/\beta = 0,710$ approximieren.

4. Diffusionsversuche und ihre Auswertung

4.1. *Versuche.* Aus $b_{Hydr} = 1,91 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$ errechnet sich nach den Gleichungen (7) und (2) für das System Tetrabromäthan/Triolein D zu $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Da aber frühere Diffusionsversuche an analogen Systemen^{6 c)} erwarten lassen, dass an Stelle von (7) $b_{Diff} > b_{Hydr}$ gilt, dürfte der wirkliche Wert von D grösser sein und die Grössenordnung 10^{-7} bis $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ haben. Die Messung eines solchen Wertes ist – im Gegensatz zu dem, was bei s der Fall war – mit einer der üblichen Methoden möglich. In unserem Fall ist die Bestimmung mit der langsam laufenden Ultrazentrifuge in einer Unterschichtungszelle das Gegebene.

³³⁾ Siehe z. B. Artikel A. L. GEDDES in A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, New York 1949.

³⁴⁾ 21° ist der mittlere Wert der Temperatur bei den drei Sedimentationsversuchen.

³⁵⁾ Mit diesem Konzentrationsmass werden die folgenden Formeln besonders einfach.

Tabelle 3.

Versuch	ν A_p in t in Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00
Me 665	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,20
	37	0	0	0	0	0	0	0	0	0,10	0,30	0,88
	53	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0,20	0,55	1,40
	69	0	0	0	0	0	0	0,03	0,13	0,40	0,97	2,00
	85	0	0	0	0	0	0,02	0,10	0,32	0,70	1,37	2,53
Me 682	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,18
	42	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07	0,35	0,98
	58	0	0	0	0	0	0	0	0,04	0,22	0,60	1,32
	74	0	0	0	0	0	0	0	0,10	0,38	0,92	1,94
	90	0	0	0	0	0	0	0,05	0,17	0,60	1,35	2,95
Me 739	28	0	0	0	0	0	0,10	0,50	2,70	8,67	18,36	22,50
	44	0	0	0	0	0,15	0,62	2,30	6,41	11,70	16,47	17,08
	60	0	0	0	0,08	0,35	1,20	3,05	6,63	10,69	13,95	14,28
	76	0	0	0,06	0,25	0,74	1,65	3,38	6,12	9,32	12,08	12,78
	92	0	0,05	0,20	0,54	1,15	2,24	4,37	6,82	9,37	11,12	11,39

Wir führten derart die Diffusionsversuche Me 665 (gehörend zu Sedimentationsversuch Me 659), Me 682 (zu Sed. Me 683) und Me 739 (zu Sed. Me 738) durch. Zusammengehörende Versuche werden mit Proben ein und derselben Lösung und – wegen der Empfindlichkeit des Systems – jeweils innert 24 Std. ausgeführt. Ein Versuch dauert ein bis zwei Std., alle 16 Min. wird eine Aufnahme gemacht; die Geschwindigkeit des Rotors beträgt 25980 Upm, die Temperatur wird um 20° konstant gehalten, φ und die anderen Parameter sind gleich wie bei den Sedimentationsversuchen³⁶⁾. Die erhaltenen Diffusionsdiagramme (siehe Fig. 5) zeigen im mittleren Teil ein Schlierenband von der Gestalt einer Glockenkurve. Da wir bei diesen Versuchen keinen Vergleichs-

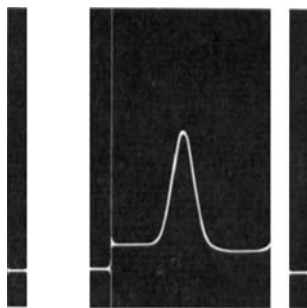


Fig. 5. Diffusionsdiagramm, Negativ, etwas schematisiert
(Legende siehe Text)

sektor³⁷⁾ haben, fehlt ein ihm entsprechendes zweites Band und damit eine «Basislinie». Wir erhalten einen Ersatz für sie, indem wir die annähernd horizontal verlaufenden Stücke der Glocken-

³⁶⁾ Nur bei Me 665 wurde der Winkel geändert; siehe im übrigen³⁰⁾.

³⁷⁾ Es gibt keine Zweisektoren-Unterschichtungszellen; um eine Basislinie zu erhalten, müsste eine zweite Zelle mit reinem Mandelöl in den Rotor eingesetzt werden.

Auslenkungen $Z_t(A_p)$ in mm

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,00	10,50	11,00	11,50	12,00	12,50	13,00	13,50	14,00	14,50
0,96	3,62	9,79	17,46	18,69	13,25	6,30	1,90	0,45	0,08	0	0	0	0	0
2,46	6,00	10,19	14,25	14,88	11,58	7,27	3,11	0,97	0,41	0,13	0	0	0	0
3,09	6,16	9,57	12,20	12,63	10,87	7,70	4,42	2,00	0,70	0,20	0,03	0	0	0
3,78	6,25	8,92	10,82	11,06	9,97	7,57	4,91	2,75	1,12	0,42	0,10	0,02	0	0
4,38	6,51	8,61	9,87	10,08	9,09	7,22	5,19	3,15	1,52	0,51	0,12	0,03	0	0
0,73	3,10	10,28	20,75	26,28	22,82	14,33	7,19	2,24	0,68	0,16	0	0	0	0
2,88	7,16	13,10	19,47	21,40	18,52	12,68	6,69	2,87	1,03	0,34	0,05	0	0	0
3,48	7,30	12,29	17,17	18,55	16,98	13,13	9,08	4,93	2,24	0,95	0,38	0,07	0	0
4,22	7,63	11,70	14,99	16,69	16,08	13,18	9,50	5,99	3,03	1,43	0,67	0,20	0,03	0
5,27	8,29	11,57	14,15	15,22	14,62	12,31	9,17	6,36	3,45	1,72	0,84	0,29	0,07	0
15,39	6,70	1,77	0,58	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12,03	6,70	2,42	0,90	0,31	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11,82	7,66	4,00	1,46	0,63	0,20	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0
11,38	8,16	5,05	2,52	1,05	0,42	0,10	0	0	0	0	0	0	0	0
10,42	7,81	5,17	2,72	1,31	0,69	0,28	0,09	0	0	0	0	0	0	0

kurve miteinander verbinden; wir betrachten diese Stücke als Teile der Basislinie, weil sie Gebieten in der Zelle entsprechen, in denen die Lösung homogen geblieben ist (siehe auch Abschnitt 3.14). Die Diagramme werden, wie in 3.15 beschrieben, ausgemessen; die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

4.2. *Formeln zur Auswertung.* Zur Auswertung von Unterschichtungsversuchen findet man in der Literatur vier Methoden³⁸⁾. Alle basieren darauf, dass bei kurzer Versuchsdauer für die meisten Systeme³⁹⁾ mit sehr guter Näherung⁴⁰⁾ folgende Beziehungen gelten:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{(r-r_z)^2}{4Dt}\right), \tag{41}$$

$$\int_{r_0}^{r_a} \frac{\partial c}{\partial r} dr = c_0, \tag{42}$$

$$\int_{r_0}^{r_a} (r-r_b) \frac{\partial c}{\partial r} dr = -c_0 (r_b-r_z), \tag{43}$$

$$\int_{r_0}^{r_a} (r-r_b)^2 \frac{\partial c}{\partial r} dr = 2c_0 Dt + c_0 (r_b-r_z)^2. \tag{44}$$

((42) bis (44) sind dabei – wiederum in sehr guter Näherung – mathematische Konsequenzen von (41)⁴¹⁾.) Wir haben in diesen Formeln das gleiche Koordinatensystem und die gleichen Bezeich-

³⁸⁾ Siehe z. B. H. NEURATH, Chem. Reviews 30, 357 (1942).

³⁹⁾ Für Ausnahmen siehe E. M. BEVILACQUA *et al.*, Ann. N. Y. Acad. Sci. 46, 309 (1945), und ³⁸⁾.

⁴⁰⁾ (41) gilt streng für eine unendlich ausgedehnte Zelle.

⁴¹⁾ Strenggenommen müsste in (42) bis (44) zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ integriert werden.

nungen wie in 3.2 verwendet; r_z ist der Radius jener Zylinderfläche, welche zur Zeit $t = 0$ (also unmittelbar nach dem Unterschichten²⁷⁾) Lösungsmittel und Lösung voneinander trennt; r_b ist ein beliebiger aber fester Wert von r .

Für die Auswertung nach Methode I, der «Methode des zweiten Moments», ergibt sich aus (42) bis (44):

$$\left[\int_{r_0}^{r_a} (r-r_0)^2 \frac{\partial c}{\partial r} dr \int_{r_0}^{r_a} \frac{\partial c}{\partial r} dr \right] - \left[\int_{r_0}^{r_a} (r-r_0) \frac{\partial c}{\partial r} dr \int_{r_0}^{r_a} \frac{\partial c}{\partial r} dr \right]^2 = 2 D t. \quad (45)$$

Bei Methode II, der «Methode der sukzessiven Analyse», nützt man aus, dass für zwei beliebige Punkte 1 und 2 der Gradientenkurve

$$\left[(r_1-r_b)^2 - (r_2-r_b)^2 - 2(r_1-r_2) \left(\int_{r_0}^{r_a} (r-r_b) \frac{\partial c}{\partial r} dr \int_{r_0}^{r_a} \frac{\partial c}{\partial r} dr \right) \right] / \left[\ln \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_2} - \ln \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_1} \right] = 4 D t \quad (46)$$

gilt.

Methode III, die «Maximummethode», beruht auf

$$\left[\int_{r_0}^{r_a} \frac{\partial c}{\partial r} dr \int \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_z} \right]^2 = 4 \pi D t. \quad (47)$$

Methode IV, die «Wendepunktmethode», beruht darauf, dass für die Wendepunkte W_1 und W_2

$$(r_{W_1} - r_b)^2 = (r_{W_2} - r_b)^2 = 2 D t \quad (48)$$

gilt, wobei W_1 und W_2 ihrerseits durch

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_{W_1}} = \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_{W_2}} = \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r_z} \frac{1}{\sqrt{e}} \quad (49)$$

bestimmt sind.

4.3. Anwendung der Formeln. Die Formeln (45) bis (49) müssen, ähnlich wie in 3.3, umgeformt werden. Man erhält für die einzelnen Methoden:

$$I \quad \left[\sum_{\nu} (R_{\nu} - R_b)^2 Z_t(R_{\nu}) / \sum_{\nu} Z_t(R_{\nu}) \right] - \left[\sum_{\nu} (R_{\nu} - R_b) Z_t(R_{\nu}) / \sum_{\nu} Z_t(R_{\nu}) \right]^2 = 2 D t f_R^2, \quad (50)$$

$$II \quad \left[(R_1 - R_b)^2 - (R_2 - R_b)^2 - 2(R_1 - R_2) \left(\sum_{\nu} (R_{\nu} - R_b) Z_t(R_{\nu}) / \sum_{\nu} Z_t(R_{\nu}) \right) \right] / \log [Z_t(R_2) / Z_t(R_1)] = 9,212 D t f_R^2. \quad (51)$$

$$III \quad \left[\Delta R \sum_{\nu} Z_t(R_{\nu}) / Z_t(R_z) \right]^2 = 4 \pi D t f_R^2, \quad (52)$$

$$IV \quad (R_{W_1} - R_z)^2 = (R_{W_2} - R_z)^2 = 2 D t f_R^2, \quad (53)$$

mit

$$Z_t(R_{W_1}) = Z_t(R_{W_2}) = Z_t(R_z) \frac{1}{\sqrt{e}}. \quad (54)$$

Weiter brauchen wir noch

$$R_z = R_b + \sum_{\nu} (R_{\nu} - R_b) Z_t(R_{\nu}) / \sum_{\nu} Z_t(R_{\nu}), \quad (55)$$

was sich aus (42) und (43) ergibt.

In diese Formeln werden die Werte $Z_t(R_{\nu})$ der Tabelle 3 eingesetzt; $Z_t(R_z)$ entnimmt man der Zeichnung, nachdem man R_z nach (55) berechnet hat. Für R_b wählt man jenes R_{ν} , für welches $Z_t(R_{\nu})$ den grössten Wert annimmt.

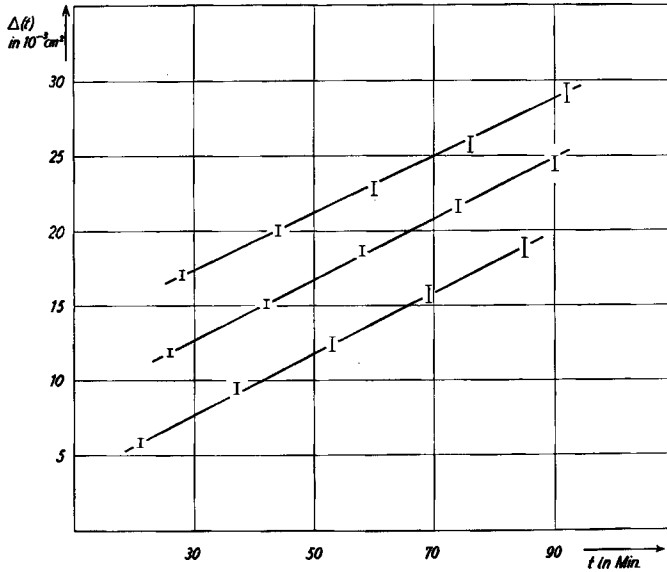


Fig. 6. Geraden $\Delta(t)$

untere Gerade: Me 665
 mittlere Gerade: Me 682 (um 5 Ordinateneinheiten nach oben verschoben)
 obere Gerade: Me 739 (um 12 Ordinateneinheiten nach oben verschoben)

Tabelle 4. Diffusionskoeffizient D

Versuch	φ_D in Grad	c_0 in 10^{-2} $g\ cm^{-3}$	Temp. in $^{\circ}C$	t in 10^3s	$\sum_v Z_t(R, \nu)$ in cm	$\Delta(t)$ in 10^{-8} cm^2	k in 10^{-6} $cm^2\ s^{-1}$	$D^{(42)}$ in 10^{-7} $cm^2\ s^{-1}$	D in $10^{-7}\ cm^2\ s^{-1}$ nach Methode		
									II	III	IV
Me 665	70	3,406	22,50	1,26	7,27	5,82	$3,41 \pm 0,25$	$3,62 \pm 0,27$	3,8	3,9	4,0
				2,22	7,25	9,49					
				3,18	7,18	12,42					
				4,14	7,12	15,78					
				5,10	7,13	18,88					
Me 682	60	3,697	21,20	1,56	10,87	6,88	$3,39 \pm 0,23$	$3,60 \pm 0,26$	3,7	3,6	3,8
				2,52	10,76	10,16					
				3,48	10,87	13,69					
				4,44	10,87	16,65					
				5,40	10,85	19,54					
Me 739	40	1,189	20,10	1,68	7,74	5,09	$3,18 \pm 0,24$	$3,37 \pm 0,27$	3,5	3,6	3,5
				2,64	7,72	8,05					
				3,60	7,61	10,85					
				4,56	7,51	13,83					
				5,52	7,57	17,20					

4.4. *Resultate.* Wir werten unsere Versuche nach Methode I aus, da sie das ganze Diffusionsdiagramm ausnützt und gleichzeitig der in Abschnitt 3 benützten Methode am ähnlichsten ist. Wir berechnen mit den Werten der Tabelle 3 den auf der linken Seite von (50) stehenden Ausdruck (abgekürzt $\Delta(t)$) und tragen die Werte gegen t auf (siehe Fig. 6). Durch die Punkte legen wir Geraden, aus ihren Steigungen k erhalten wir D .

Die Ergebnisse sind in Kolonne 8 der Tabelle 4 eingetragen; im übrigen enthält der linke Teil der Tabelle, abgesehen von Hilfsgrößen, die Daten, welche die Versuche kennzeichnen. Zur Kontrolle haben wir D auch nach den anderen Methoden berechnet; die Werte sind – ohne Fehlergrenzen – im rechten Teil der Tabelle 4 eingetragen.

Die für D angegebenen Intervalle wurden, wie in 3.4 beschrieben, berechnet; sie betragen hier ca. $\pm 10\%$ der Werte. Die grössere Genauigkeit ist auf das Fehlen der von φ herrührenden Unsicherheit zurückzuführen. Eine Konzentrations- oder Temperaturabhängigkeit ist auch hier nicht sichtbar. Den Mittelwert $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ betrachten wir als *den* Wert von D für kleine Konzentrationen und 20°C .

Die befriedigende Konstanz der Werte von $\sum_v Z_t(R_v)$ in Tabelle 4 zeigt, dass beim Zeichnen der Basislinie keine grösseren Fehler vorgekommen sind⁴³). Diese Werte gestatten im weiteren eine Kontrolle der Voraussetzung $\partial n/\partial c = \text{const}$. Konstanz ist gleichbedeutend damit, dass

$$\sum_v Z_t(R_v) = \lambda c_0 \text{ctg } \varphi_D \quad (56)$$

– mit festem λ – gilt. Fig. 7 zeigt – wir tragen die Mittelwerte von $\sum_v Z_t(R_v)$ gegen die zugehörigen Werte von $c_0 \text{ctg } \varphi_D$ auf –, dass diese Konstanz innerhalb der allerdings recht grossen Fehlergrenzen vorhanden ist.

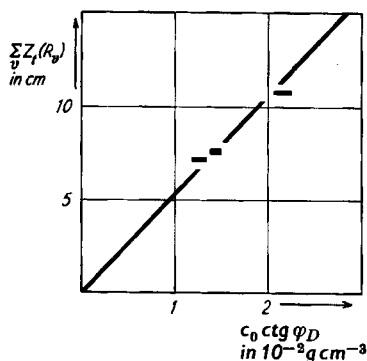


Fig. 7. Zur Frage der Konstanz von $\partial n/\partial c$

5. Diskussion

Aus $s = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ errechnet sich für das System Tetrabromäthan/Triolein nach Formel (1):

$$b_{\text{sed}} = 9,6 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}.$$

Entsprechend folgt aus $D = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nach (2):

$$b_{\text{diff}} = 8,6 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}.$$

Bereits oben hatten wir nach (3)

$$\text{berechnet.} \quad b_{\text{Hydr}} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$$

⁴²⁾ Der zu Me 576 (siehe (30)) gehörende Diffusionsversuch Me 573 ergibt $D = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

⁴³⁾ Dieses Einzeichnen ist etwas problematisch, weil die beiden horizontalen Stücke der Glockenkurve nicht gleich hoch liegen.

Wenn wir gemäss unserem Programm aus Abschnitt 1 die drei Werte miteinander vergleichen, so stellen wir fest:

a) Die aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen erhaltenen Werte von b sind ca. 5mal grösser als der hydrodynamisch errechnete Wert. Da die Werte von b auf 10–20% zuverlässig sind, ist dieser Befund gesichert.

b) Die Intervalle für b_{sed} und b_{diff} überlappen zum Teil; die Werte von b sind nicht signifikant verschieden. Dies bedeutet, (9) und die damit gleichwertige SVEDBERG-Beziehung (10) sind erfüllt; die Beziehung gilt also auch für Systeme, welche den Beziehungen (7) und (8) nicht genügen. Damit wird die Voraussage der Thermodynamik irreversibler Prozesse bestätigt, allerdings vorderhand nur für dieses eine System und nur mit der erwähnten Unsicherheit von 10–20%. Diese Bestätigung ist insofern erwünscht, als wir nicht zum vorneherein wissen konnten, ob wir in dem beim phänomenologischen Ansatz vorausgesetzten Linearitätsbereich sind. Ausserhalb dieses Bereiches ist ja die Gleichheit der beiden aus s und aus D errechneten Werte von b im allgemeinen nicht zu erwarten⁴⁴⁾.

Der Befund b) scheint neu zu sein; der Befund a) dagegen ist lediglich ein weiteres Beispiel für eine abnorm grosse Beweglichkeit, wie man sie bei Systemen gemäss (6) (oder auch bei Systemen, bei denen für die eine Komponente des Mediums (6) gilt) bereits wiederholt beobachtet hat (siehe ^{6c)}) und die dort zitierte ältere Literatur, sowie ^{7a–d)}). Man pflegt die grosse Beweglichkeit z. B. so zu interpretieren, dass man dem Medium M eine abnorm kleine Viskosität oder den sich bewegenden Teilchen von S abnorm kleine Abmessungen zuschreibt, wodurch das Gelten der Gleichungen (7) und (8) erzwungen wird. Beides ist wenig befriedigend und führt kaum weiter; wir haben deshalb bereits früher solche Viskositäten und Abmessungen als fiktiv bezeichnet^{6c)}. Man kann auch Formel (3) abändern, z. B. dadurch, dass man Gleitung zulässt oder indem man in anderer Weise modifizierte Modelle verwendet (siehe z. B. ⁴⁵⁾); beim Diffusionsmedium Kautschuk haben spezielle kinetische Bilder eine Deutung⁴⁶⁾ der Werte von D gestattet.

Wir möchten nun hier eine weitere, bis jetzt offenbar nicht betrachtete Möglichkeit skizzieren, die von einer Kritik der üblichen Verwendung des Begriffs «Beweglichkeit» ausgeht. Unter der Beweglichkeit eines Teilchens versteht man die durch die Beziehung

$$v = b K \quad (57)$$

definierte Grösse b . Die Gleichung bezieht sich auf eine stationäre Bewegung des Teilchens mit der Geschwindigkeit v unter der Wirkung einer konstanten Kraft K , und man betrachtet b als eine das Teilchen charakterisierende Konstante. Ob nun beispielsweise eine Molekel der Substanz S in einem Medium M überhaupt eine Beweglichkeit in diesem Sinne besitzt, ist *a priori* eine offene Frage; bei der üblichen Herleitung der Beziehungen (1) und (2), sowie der SVEDBERG-Beziehung (10) pflegt man es vorauszusetzen. Bei Systemen gemäss (4) (oder allenfalls gemäss (5)) stellt man dann, wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, fest, dass die Anwendung der Beziehungen (1) und (2) auf die experimentell bestimmten Werte von s und D für b Werte ergibt, die (7) und

⁴⁴⁾ Es wäre wünschbar, Versuche unter Variation der Beschleunigung g (und auch der Konzentration c_0) durchzuführen.

⁴⁵⁾ A. GIERER & K. WIRTZ, Z. Naturforsch. 8a, 532 (1953).

⁴⁶⁾ W. KUHN, O. KÜNZLE & A. PREISSMANN, Helv. 30, 464 (1947).

(8) einigermassen genügen, und dass weiter (9) und (10) sogar exakt erfüllt sind. Dies stützt die übliche Art des Vorgehens und rechtfertigt die Annahme der Existenz einer die Teilchen kennzeichnenden Beweglichkeit; ein direkter Beweis, dass (57) – mit konstantem b – erfüllt ist, wird allerdings damit nicht erbracht.

Bei Systemen gemäss (6) gelten nun aber (7) und (8) nicht; damit entfällt ein wesentliches Argument dafür, die aus s und D errechneten für b Werte als Beweglichkeiten materieller Teilchen im Sinne von (57) zu bezeichnen. Zwar kann, wie wir gerade am hier untersuchten System festgestellt haben, Beziehung (9) auch für Systeme gemäss (6) gelten; dies gibt aber der Beweglichkeit nur scheinbar Realität: (9) besagt nichts anderes als (10), und (10) kann (siehe Abschnitt 2) ohne Benützung molekularer Begriffe hergeleitet werden. Gleichung (10) ist eine rein phänomenologische Beziehung zwischen s und D , und (9) ist im Grunde eine ebensolche Beziehung zwischen «molaren Beweglichkeiten» B , die durch Multiplikation mit N_0 lediglich auf b umgerechnet worden sind⁴⁷⁾. Wir müssen also mit der Möglichkeit rechnen, dass beispielsweise die Bewegung von Tetrabromäthanmolekeln in Triolein gar nicht durch die Beziehung (57) mit konstantem b beschrieben werden kann. Wenn wir dennoch auch bei diesem System nach dem üblichen Schema vorgehen und, wie wir es oben taten, b -Werte berechnen, so erhalten wir u. U. lediglich fiktive Beweglichkeiten, und es ist klar, dass die daraus berechneten Viskositäten oder Abmessungen ebenfalls fiktive Grössen sind.

Wir vermeiden diese Schwierigkeiten und gelangen überdies zu einem qualitativen Verständnis des Befundes a), wenn wir (57) durch die allgemeinere, wieder für den stationären Zustand geltende Beziehung (58) ersetzen, in der $b(v)$ nun eine von der

$$v = b(v) K \quad (58)$$

Geschwindigkeit v abhängige Grösse ist. Über $b(v)$ können wir in folgender Weise Aussagen erhalten: Wir gehen davon aus, dass grundsätzlich jede Flüssigkeit viskoelastisch ist und infolgedessen beim Fliessen nicht eine konstante, sondern vom Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit, bzw. – bei periodischer Beanspruchung – von deren Frequenz f abhängige Viskosität zeigt. Mit zunehmender Frequenz nimmt die Viskosität ab; schematisierend kann man sagen, dass das Absinken bei einer charakteristischen Frequenz f_k stattfindet; f_k hängt dabei von M ab, im allgemeinen sinkt sein Wert mit wachsendem M_M . Für die translatorische Bewegung eines Teilchens in einer solchen Flüssigkeit wird es in ähnlicher Weise eine charakteristische Geschwindigkeit v_k geben, bei welcher die für die Bewegung massgebende Viskosität absinkt. Wir können

$$v_k = C f_k \quad (59)$$

ansetzen, wobei C – mit der Dimension einer Länge – mit zunehmender Grösse des Teilchens, bzw. zunehmendem M_S , wachsen wird. Für die Funktion $b(v)$ folgt hieraus schliesslich, dass wir dem Teilchen – wiederum stark schematisierend – für $v < v_k$ einen kleinen Wert b_1 zuzuschreiben haben, während ihm für $v > v_k$ ein grösserer Wert b_2 zukommt. Der Wert von v_k ist dabei auf Grund des oben Gesagten umso kleiner, je kleiner M_S und je grösser M_M ist. Wir betrachten nun Diffusion und Sedi-

⁴⁷⁾ Wir wollen die Frage der molekularen Deutung von Beziehung (9) hier nicht diskutieren. Siehe auch W. BERNARD & H. B. CALLEN, *Rev. mod. Physics* 37, 1017 (1959).

mentation von S in M in üblicher Weise als BROWN'sche Bewegung der Molekeln von S im Medium M (im Falle der Sedimentation überlagert sich dabei der BROWN'schen Bewegung eine Driftbewegung), wobei wir aber den Molekeln von S nicht wie sonst eine konstante Beweglichkeit b , sondern eine Funktion $b(v)$ von der eben beschriebenen Art zuordnen. Eine herausgegriffene Molekel wird dann in ihrer Bewegung, entsprechend ihrer manchmal kleinen, manchmal grossen Geschwindigkeit und nach Massgabe des Wertes von v_k , zeitweilig stark ($v < v_k$; $b(v) = b_1$) und zeitweilig weniger stark ($v > v_k$; $b(v) = b_2$) gebremst. Das Auftreten grosser und kleiner Geschwindigkeiten hängt dabei nach dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz von der Masse, bzw. der Grösse der Teilchen von S ab; sind die Teilchen klein, so ist im zeitlichen Mittel vor allem der grosse Wert b_2 , sind sie gross, so ist der kleine Wert b_1 massgebend. Hieraus und aus der festgestellten Molekulargewichtsabhängigkeit von v_k folgt schliesslich, dass für genügend grosse Werte von M_M und genügend kleine Werte von M_S s und D in ihrer Grösse hauptsächlich durch den Wert b_2 bestimmt werden, d. h. abnorm gross sein müssen. Gerade dies haben wir in den Experimenten festgestellt.

Diese Untersuchung gehört zu einem vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützten Forschungsprojekt; wir danken sehr für die uns gewährten Mittel. Die Experimente wurden im Polymer Department des WEIZMANN-Institutes durchgeführt; ausgewertet wurden sie zum Teil in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel. F. G. dankt den zuständigen Stellen des WEIZMANN-Institutes, insbesondere Herrn Prof. A. KATSCHALSKY, dass sie seinen Aufenthalt in Rehovoth ermöglicht haben, und Herrn Prof. E. KATSCHALSKI für die Erlaubnis zur Benützung der Ultrazentrifuge seines Departementes. Schliesslich sei auch an dieser Stelle Herrn A. LUSTIG, Laborant, sehr herzlich für die Durchführung der Messungen mit der Ultrazentrifuge gedankt.

SUMMARY

Both the sedimentation coefficient s and the diffusion coefficient D of tetrabromoethane in triolein have been determined. In this system the molecular weight of the solvent is higher than that of the solute in contradistinction to what is common in such measurements. From the values found it follows that the mobility of the tetrabromoethane molecule in triolein is about 5 times higher than that calculated from hydrodynamics. On the other hand s and D satisfy the SVEDBERG equation, which indicates that the applicability of this equation is not limited to systems which can be treated hydrodynamically.

Universitäts-Augenklinik Basel
(Vorsteher: Prof. F. RINTELEN)
Wissenschaftliches Laboratorium
